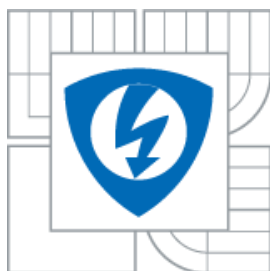




**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH  
TECHNOLOGIÍ**  
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

**FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION  
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY**

# **MATERIÁLY PRO LITHNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY SE ZVÝŠENOU BEZPEČNOSTÍ**

**MATERIALS FOR LITHIUM-IONS ACCUMULATORS WITH HIGHER SAFETY**

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**  
BACHELOR'S THESIS

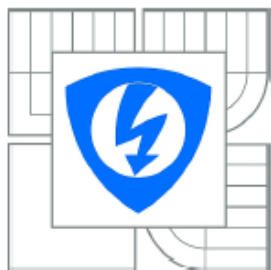
**AUTOR PRÁCE**  
AUTHOR

**PETR DIVÍLEK**

**VEDOUCÍ PRÁCE**  
SUPERVISOR

**doc. Ing. MARIE SEDLAŘÍKOVÁ, CSc.**

BRNO 2012



**VYSOKÉ UČENÍ  
TECHNICKÉ V BRNĚ**

**Fakulta elektrotechniky  
a komunikačních technologií**

**Ústav elektrotechnologie**

# **Bakalářská práce**

bakalářský studijní obor  
**Mikroelektronika a technologie**

**Student:** Petr Divílek

**ID:** 106402

**Ročník:** 3

**Akademický rok:** 2011/2012

## **NÁZEV TÉMATU:**

**Materiály pro lithno-iontové akumulátory se zvýšenou bezpečností**

## **POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:**

Seznamte se s principem interkalačních pochodů v lithno - iontových bateriích, zaměřte se na použití uhlíku v záporných elektrodách.

Shromážděte literární údaje o butyllithiu, především o jeho vlastnostech a použití pro přípravu interkalačních sloučenin grafitu, oxidu a sulfidu přechodných kovů.

Pokuste se připravit interkalační sloučeniny z vybraných druhů uhlíku anebo grafitu.

Zabezpečte chemickou a fyzikální analýzu vzniklých produktů a ověřte jejich vlastnosti z hlediska požární bezpečnosti.

## **DOPORUČENÁ LITERATURA:**

Podle pokynů vedoucího práce.

**Termín zadání:** 6.2.2012

**Termín odevzdání:** 31.5.2012

**Vedoucí práce:** doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

**doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.**  
*Předseda oborové rady*

## **UPOZORNĚNÍ:**

Autor semestrální práce nesmí při vytváření semestrální práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujícího autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

**ABSTRAKT:**

Bakalářská práce se zabývá použitím uhlíku v záporných hmotách lithno-iontových baterií, jejich složením, přípravou a následným zkoušením kapacity a požární bezpečnosti. Cílem práce je otestovat požární bezpečnost záporné hmoty z vybraných druhů grafitu a uhlíku.

**KLÍČOVÁ SLOVA:**

Lithno-iontová baterie, akumulátor, uhlík, grafit, butyllithium, hexan, lithium, PVDF, NMP, záporná elektroda, hmota, kapacita, požární bezpečnost

**ABSTRACT:**

The bachelor thesis deals with the topic of carbon usage in negative material of lithium-ion batteries, with their structure, preparation and also by testing of their capacity and fire safety. The aim of this thesis is to test fire safety of negative material from selected kinds of graphite and carbon.

**KEYWORDS:**

Lithium-ion battery, accumulator, carbon, graphite, butyllithium, hexan, lithium, PVDF, NMP, negative electrode, mass, capacity, fire safety

Bibliografická citace:

DIVÍLEK, P. *Materiály pro lithno-iontové akumulátory se zvýšenou bezpečností: bakalářská práce*. Brno: FEKT VUT v Brně, 2012. 42 s.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem svou vysokoškolskou práci na téma „Materiály pro lithno-iontové akumulátory se zvýšenou bezpečností“ vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

Město: Brno

.....

(podpis autora)

Děkuji doc. Ing. Marii Sedlářkové, CSc. a prof. Ing. Jiřímu Vondrákovi DrSc. za pomoc při teoretické i praktické části práce, za cenné rady a také za čas, který věnovali mé práci.

# Obsah

ÚVOD .....	10
1. Lithno-iontové akumulátory.....	11
1.1 Historie.....	11
1.2 Princip lithno-iontových akumulátorů .....	11
1.3 Výhody a nevýhody běžných lithno-iontových akumulátorů .....	12
1.4 Lithno-iontové akumulátory v praxi .....	12
1.7 Interkalační proces v lithno-iontových akumulátorech.....	14
2. Hasiva s hašením požárů Li-ion baterií.....	15
3. Testování vzorků pomocí termické analýzy.....	16
Experimentální část .....	18
4. Materiály pro výrobu lithno-iontových akumulátorů.....	18
4.1 Lithium .....	18
4.2 Grafit .....	18
4.3 Vkládání lithných iontů pomocí butyllithia .....	21
4.4 Aprotické rozpouštědlo pro butyllithium .....	21
4.5 Pojidlo pro přípravu elektrodových hmot (polyvinylidenfluorid).....	21
4.6 Rozpouštědlo pro elektrodové hmoty (N-metyl-2-pyrrolidon) .....	22
5. Výroba záporné elektrody .....	23
5.1 Příprava materiálu pro zápornou elektrodu .....	23
5.2 Postup výroby záporných hmot.....	24
5.3 Příprava elektrod .....	26
5.4 Sestavení elektrod do měřicí cely.....	27
5.5 Měření kapacity záporné hmoty .....	29
5.5.1 Dílčí výsledky .....	33
6. Testy v Technickém ústavu požární ochrany (TUPO).....	34
6.1 Termická analýza .....	34
6.1.1 Dílčí výsledky z termické analýzy .....	36
6.2 Testování zápalnosti hmot na zápornou elektrodu .....	37
6.2.1 Dílčí výsledky .....	37
7. Závěr.....	38
Literatura: .....	39
Přílohy: .....	41

## Seznam obrázků

Obr. 1 Princip nabíjení a vybíjení lithno-iontového akumulátoru .....	12
Obr. 2 Ilustrace interkalačního procesu [12] .....	14
Obr. 3 Křivka TG (a), křivka derivační DTG (b).....	17
Obr. 4 a)Křivka přímého ohřevu, b) křivka endotermické a exotermické reakce.....	17
Obr. 5 Leskle stříbrné lithium .....	18
Obr. 6 Struktura "lithiovaného" přírodního grafitu CR5995.....	19
Obr. 7 "vločky" expandovaného grafitu [7] .....	20
Obr. 8 Znárodnění uhlíkových nanotrubic .....	20
Obr. 9 Struktura.....	21
Obr. 10 Strukturní vzorec polyvinylidenfluoridu (PVDF) .....	22
Obr. 11 Struktura NMP .....	22
Obr. 12 Rukavicový box Braun LABmaster sp .....	23
Obr. 13 Měděná fólie připravená na nanosení grafitové směsi .....	27
Obr. 14 Jednotlivé části měřicí cely .....	28
Obr. 15 Kompletně sestavená cela ukotvená ve svěráčku .....	28
Obr. 16 BioLogic VMP3 s 16ti kanály .....	29
Obr. 17 Přehled nabíjecích/vybíjecích cyklů expandovaného grafitu.....	30
Obr. 18 Závislost napětí na prošlém náboji při nabíjení a vybíjení pro přírodní grafit CR5995 nepropraný v n-hexanu (6 cyklů).....	30
Obr. 19 Závislost napětí na prošlém náboji při nabíjení a vybíjení pro přírodní grafit CR5995 nepropraný v n-hexanu (2 cykly) .....	31
Obr. 20 Závislost napětí na prošlém náboji při vybíjení a nabíjení pro čistý přírodní grafit CR5995 (2 cykly) .....	31
Obr. 21 Závislost napětí na prošlém náboji při nabíjení a vybíjení pro přírodní grafit CR5995 propraný v n-hexanu (2 cykly).....	32
Obr. 22 Závislost napětí na prošlém náboji při nabíjení a vybíjení pro expandovaný grafit nepropraný v hexanu (2 cykly).....	32
Obr. 23 Závislost napětí na prošlém náboji při nabíjení a vybíjení pro expandovaný grafit propraný v hexanu (2 cykly) .....	33
Obr. 24 Zařazení na termickou analýzu STA i 1500 (nalevo) a PC (napravo).....	34
Obr. 25 Křivka z termální analýzy pro komerční hmotu SFG-6.....	35
Obr. 26 Křivka z termální analýzy pro nepropláchnutý expandovaný grafit s poměrem 6:1,2.....	35
Obr. 27 Teplotní profil vyhřívací plotýnky .....	37

## Seznam tabulek

Tab. 1 Používané hodnoty při výpočtech .....	23
Tab. 2 Množstevní tabulka použitých látek .....	24
Tab. 3 Materiály použité pro přípravu záporné elektrody.....	26
Tab. 4 Expandovaný grafit nepropraný v hexanu .....	29
Tab. 5 Expandovaný grafit propraný v hexanu .....	29
Tab. 6 Hodnoty kapacit naměřené při dvou nabíjecích/vybíjecích cyklech pro všechny záporné hmoty .....	34
Tab. 7 Výsledky z pokusů na vyhřívací plotýnce .....	37



# ÚVOD

V současné době je téma lithno - iontových akumulátorů stále více aktuální, a to především díky výhodám těchto akumulátorů. Mezi tyto výhody patří např.: vysoké napětí, velká kapacita, dlouhá životnost atd. Lithno - iontové akumulátory nacházejí stále větší uplatnění v praxi, ať už v telefonech, kamerách, ve stavební elektronice nebo například v armádě a kosmonautice. Články Li-ion lze rozdělit do dvou skupin. Primární lithno - iontové články a sekundární lithno - iontové články. Výzkum primárních článků, které jsou na jedno použití (nelze je opětovně nabíjet), už téměř nepokračuje. Naopak výzkum sekundárních článků je stále aktuální a hledají se kvalitnější hmoty, které by nahradily nyní grafit a uhlík.

Tyto akumulátory však mají i určité nevýhody. Jednou z nich jsou například reaktivní materiály uvnitř baterie. Akumulátor má integrovaný obvod, který neustále hlídá, aby nekleslo jmenovité napětí pod bezpečnou hodnotu. V některých případech ale může obvod chybět a baterie se tak stává potenciálně nebezpečnou. Vnitřní konstrukce baterie je velmi reaktivní se vzduchem. Lithium, které je obsažené v každé lithno - iontové baterii silně reaguje s vodou a vodními parami, a proto je tedy nepřipustné, aby vnitřní složka akumulátoru byla vystavena styku se vzduchem.

Tato práce zabývá zápornou elektrodou, její kapacitou a požární bezpečností. Záporná elektroda a její složení je velmi důležitým faktorem v baterii. V dnešní době se používají záporné elektrody z uhlíkové nebo z grafitové hmoty, která je lithiována. Jelikož je grafit na záporné elektrodě lithiován a kladná elektroda obsahuje také lithium, je zřejmé, že zde stoupá riziko požáru na vzduchu za vysokých teplot.

Práce seznamuje s lithno-iontovými akumulátory obecně, ukazuje, na jakém principu pracují, a z čeho se skládají. Uvedeny jsou také jejich výhody a nevýhody. Dále je také ukázáno, s jakými typy uhlíku se můžeme setkat u lithno-iontových baterií.

Experimentální část podrobně popisuje práci na přípravě grafitových hmot na zápornou elektrodu. Sestaveno je několik baterií (cel), které se testují a zároveň jsou měřeny jejich kapacity. Z příslušných hodnot jsou sestrojeny grafy.

Závěrem experimentální části jsou uvedeny testy z Technického ústavu požární ochrany v Praze, které se prováděly vzhledem nestabilitě záporných grafitových elektrod lithno-iontových akumulátorů. Jednalo se o testy TA (termické analýzy) a o testy vizuální na zahřívací plotýnce. Tyto testy byly snímány kamerou.

# 1. Lithno-iontové akumulátory

## 1.1 Historie

Lithno-iontové akumulátory se řadí mezi tzv. moderní proudové zdroje. První komerční lithno-iontové akumulátory se objevily v roce 1991.[9]

Spojení Li-ion poukazuje na to, že v akumulátoru se nacházejí lithné ionty, které se při nabíjení nebo vybíjení neustále přemísťují z kladné elektrody na zápornou a ze záporné na kladnou.

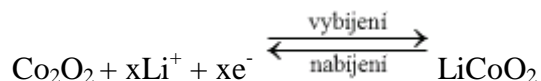
U sekundárních článků, tedy článků, které lze dobíjet, výzkum nadále pokračuje a hledají se další materiály, které budou mít lepší vlastnosti, než materiály stávající. U záporné elektrody se v současné době hovoří o náhradě grafitu za křemík nebo titaničitan ( $\text{SiO}_2$  nebo  $\text{TiO}_2$ ).

## 1.2 Princip lithno-iontových akumulátorů

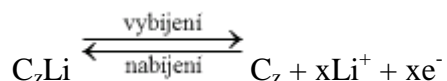
Každá lithno-iontová baterie se skládá ze tří prvků: kladné a záporné elektrody a iontově vodivého elektrolytu. Každá elektroda obsahuje interkalační látky, které při elektrochemické reakci způsobují přesun iontů lithia buď z kladné elektrody na zápornou anebo naopak. [11]

Dnes se na kladnou elektrodu běžně používají oxidy kovů, např.:  $\text{LiCoO}_2$  a  $\text{LiFePO}_4$ . Elektrochemické procesy probíhající při nabíjení a vybíjení lze zjednodušeně vyjádřit následujícími rovnicemi:

Děje na kladné elektrodě:

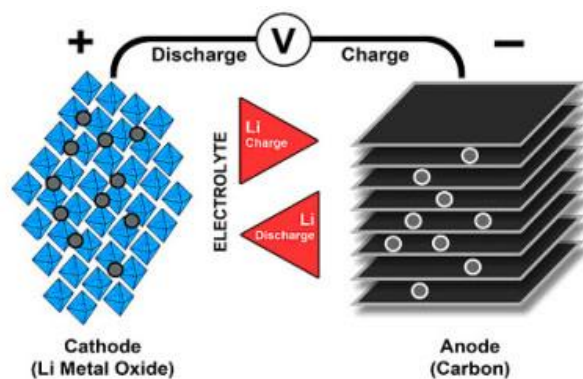


Děje na záporné elektrodě:



### Elektrolyt

Jako vodivostní sůl je v největší míře používán  $\text{LiClO}_4$  (chloristan lithný) nebo  $\text{LiPF}_6$  (lithium hexafluorofosfát lithný).



**Obr. 1 Princip nabíjení a vybíjení lithno-iontového akumulátoru**

### 1.3 Výhody a nevýhody běžných lithno-iontových akumulátorů

Výhody:

- vysoké napětí 2.5-4.2 V
- vysoký výkon
- vysoká měrná energie až 200Wh/kg
- nízká hmotnost v porovnání s ostatními akumulátory
- dlouhá životnost – při správném zacházení lze dosáhnout až 2000 nabíjecích cyklů
- nízké samovybíjení – okolo 5pr./měsíc
- téměř nulový paměťový efekt
- vysoká bezpečnost
- velký pracovní rozsah teplot  $-40^{\circ}\text{C}$  -  $60^{\circ}\text{C}$

Nevýhody:

- potřeba vnitřního obvodu na kontrolu před úplným vybitím
- vysoká cena
- zhoršená činnost baterie při příliš vysokých ( $> 60^{\circ}\text{C}$ ) a příliš nízkých ( $< -40^{\circ}\text{C}$ ) teplotách
- snížení kapacity při častém a rychlém procesu nabíjení/vybíjení (přebíjení)

### 1.4 Lithno-iontové akumulátory v praxi

S lithno-iontovými akumulátory se můžeme setkat téměř ve všech oblastech techniky a elektrotechniky, např. v mobilních telefonech, videokamerách, fotoaparátech, v AKU nářadí a v dalších elektro výrobcích. Na trhu se objevuje několik tvarů a velikostí těchto akumulátorů, např.:

#### Válcové akumulátory a baterie

Vyráběly se v různých rozměrových typech, ale v praxi se nakonec uplatnily jen dva typy: rozměry 4/3A (průměr 17 mm a délka 67 mm) a 4/3AF (průměr 18 mm a délka 43,5 mm). Od počátku 90. let vyrábí lithno-iontové akumulátory asi 11 výrobců, např. SONY, SANYO, HITACHI, FUJIFILM ad.

Válcové akumulátory našly uplatnění hlavně v noteboocích a ve videokamerách. Dříve byly používány i v mobilních telefonech, ale v současné době jsou uplatňovány spíše prizmatické typy.

Existují firmy, které vyrábí speciální akumulátory pro použití v armádě, ve výzkumech a extrémních klimatických podmínkách.

Francouzská firma SAFT vyrábí lithno-iontové válcové akumulátory pro elektromobily a hybridní automobily. [13]

#### Hranolové (prizmatické) články a baterie

Prizmatické akumulátory jsou neustále ve vývoji. Každoročně musí výrobci přicházet s novinkami v oblasti komunikačních technologií, hlavně pak v oblasti mobilních telefonů, kde jsou rozměr, hmotnost a kapacita velmi důležitými faktory. Klasické elektrolyty se nahrazují polymery (gely) a vzniká nový název lithno-polymerový akumulátor.

Většina prizmatických akumulátorů se vyrábí v Japonsku. V Evropě má výrobní zastoupení firma SAFT.

Největší výhodou Li-Pol akumulátorů je jejich nižší váha, zatímco jejich kapacita je stejná jako u Li-ion. Na klasických prizmatických akumulátorech je kovový obal, který u Li-Pol akumulátorů již není. Záporná i kladná elektroda je vyvedena páskem ven. Li-Pol akumulátor je "zabalěn" do jednoduché hliníkové folie.

Hranolové články se dobře uplatní v mobilních telefonech, videokamerách, noteboocích, CD přehrávačích, satelitní technice ad. Akumulátory pro vysoký výkon můžeme najít v elektrokolech, elektromobilech nebo v golfových vozících.

Firma SAFT dodává elektrochemické zdroje pro NATO. Vyrábí pro ně nejen startovací akumulátory pro vrtulníky a letadla, ale také akumulátory pro radiostanice a satelitní techniku a články pro torpédové hlavice. Tyto akumulátory musí splňovat vysoké nároky na změnu teplot, rozměr a velikost kapacity. [13]

#### Knoflíkové akumulátory

Mají velmi nízký vybíjecí proud. Ten se pohybuje v rozmezí desetin až setin miliampérů, proto se tyto akumulátory používají například jako záložní zdroj EPROM paměti nebo záloha vnitřních hodin ve videokamerách a mobilech.

Vyrábí se články nejen s jmenovitým napětím 3.6 V a 3.2 V, ale také články s napětím nižším, např. 3 V, 2 V, 1.5 V. [13]

#### Nabíjení lithno-iontových akumulátorů

Při nabíjení lithiových akumulátorů se používá metoda v angličtině nazývaná CCCV (Constant Current followed by Constant Voltage). Je to metoda, kdy se akumulátor nejdříve nabíjí konstantním proudem a po dovršení určitého napětí nabíjení pokračuje dál konstantním napětím. Při dokončeném nabíjení by měl nabíjecí proud klesnout na cca 1,5-2 % hodnoty kapacity akumulátoru.

Velmi důležité je to, že při nabíjení lithno-iontových akumulátorů je nutné dodržet konečné nabíjecí napětí dané výrobcem akumulátoru. Nejčastěji jsou to hodnoty mezi 3,6 až 4,2 V. [10]

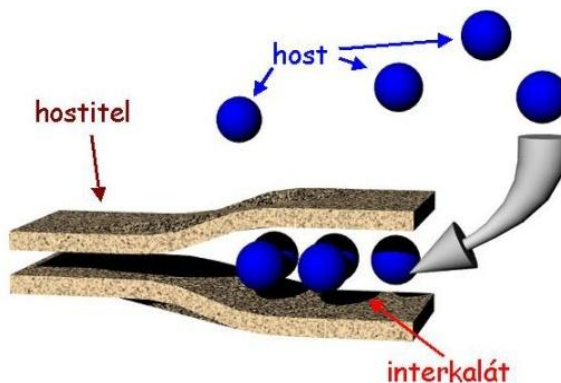
## Skladování lithno-iontových akumulátorů

Lithno-iontové akumulátory by se měly skladovat v suchu za teploty 0-25 °C a relativní vlhkosti 20-65 %. Při skladování by měly být akumulátory vždy nabitě a to proto, že v každém akumulátoru je elektronický obvod, který má nepatrný odběr energie. Při skladování nenabitého akumulátoru by mohlo dojít ke zničení řídicí elektroniky uvnitř a tím i ke zničení samotného akumulátoru. Právě proto se doporučuje, aby při dlouhodobém skladování byl akumulátor postupně dobíjen alespoň na hodnotu 50 % jmenovité kapacity.

### 1.7 Interkalační proces v lithno-iontových akumulátorech

Aktivní materiály v lithno-iontových akumulátorech pracují na principu vkládání a odebírání iontů lithia, což je nazýváno interkalací. Jde o proces, kdy je iont nebo molekula vložena do mřížky hostitele. Struktura hostitele zůstává po tomto procesu stejná nebo jen málo odlišná, od původní mřížky. Takto upravená hostitelská mřížka se nazývá interkalační sloučenina. Dalo by se tedy říct, že interkalační proces je v ideálním případě chemicky reverzibilní.

Dvojice elektrodových materiálů v článcích nemění při procesu nabíjení a vybíjení svou stavbu. Elektrochemické reakce probíhají tak, že při nabíjení hostující ionty zaplňují elektrodu hostitele a při vybíjení je tomu naopak – ionty se přemisťují na druhou elektrodu. Díky neměnným vlastnostem elektrolytu mají tyto články dlouhou životnost. Jako materiál pro kladnou elektrodu se většinou používá oxid kovu s vrstvenou nebo spinelovou strukturou. Pro elektrodu zápornou je to uhlík, který má opět vrstvenou strukturu. [12]



**Obr. 2 Ilustrace interkalačního procesu [12]**

## 2. Hasiva s hašením požárů Li-ion baterií

Li-iontové baterie při přebíjení a přílišném vybíjení mají nestabilní strukturu, která může vést i k havárii baterie. Při mechanickém poškození akumulátoru se může dostat materiál záporné elektrody do styku se vzduchem, což může vést až ke vznícení.

Kromě elektronického jistícího obvodu, který by v případě nestandardních podmínek část baterie odpojit, je snaha vyvinout materiál s vyšší požární bezpečností.

V případě elektrolytů je možné použít následující:

- 1) Kapalně elektrolyty s rozpuštěnými retardéry hoření
- 2) Polymerní elektrolyty s retardéry na bázi polymerů
- 3) Anorganické pevné elektrolyty
- 4) Iontové kapaliny
- 5) Obecné použití rozpouštědel či jejich směsí s vyšším bodem vzplanutí

Ve studii [1] jsou uvedeny elektrolyty doporučované pro lithno-iontové akumulátory z hlediska vyšší požární bezpečnosti.

Pro testování hořlavosti byla použita baterie s kladnou elektrodou z lithium-manganového oxidu spinelu a grafitovou anodou. Do elektrolytu byl přidán retardér hoření na fosfazenové bázi. Tímto přídavkem byla zvýšena viskozita, což mělo za důsledek snížení vodivosti elektrolytu a snížení kapacity při vysoké hustotě proudu a při nízké teplotě. Takto upravená baterie byla nejdříve zkoušena při přepětí 10V a teplotě 200°C. Druhým testem, kdy byla baterie zahřívána hořákem, bylo dokázáno, že elektrolyty s retardérem na bázi fosfazenů jsou požárně bezpečnější, ale zato s horšími parametry.

Zmíněná studie dále ukazuje, že pro předcházení požárů Li-ion baterií lze využít volného prostoru v bateriích. Touto problematikou se zabýval Seok-Gyun Chang ve svém patentu [2]. V části středového kolíku se duté místo vyplní slisovaným práškovým hasivem. Toto hasivo se poté aplikuje tak, že se při vysoké teplotě otevře horní a dolní část kolíku a vyteče hasivo, které zabráni hoření baterie.

Další studie [3] se zabývá jiným hasivem na hašení Li-ion baterií. Jde o směs ve vodě obtížně rozpustitelné soli, která je tvořena kationty prvků vápníku, hořčíku a stroncia, přičemž voda slouží k zahuštění směsi.

Podobným principem hašení se zabývá i patent [4], ve kterém je popsán boj a/nebo prevence požáru baterií- především lithno-iontových baterií. Jako hasiva se používají vodné roztoky solí vápníku a hasícího gelu.

### 3. Testování vzorků pomocí termické analýzy

Termickou analýzou sledujeme změny při zahřívání vzorků. Dílčí metody termické analýzy ukazují změny hmotnosti vzorku a uvolňování nebo pohlcování tepla. Pro zkoumání pevných látek se nejčastěji používá dynamická metoda měření, kdy je vzorek konstantně zahříván nebo chlazen v určitém čase podle předem definovaného programu. Dynamické metody se místo statických používají pro lepší a přesnější informace o vzorku.

#### Termodynamika a termická analýza

Termická analýza sleduje většinou vlastnosti systému jako je hmotnost, energie, ad. jako funkci teploty. Základním jevem při použití těchto metod je změna entalpie ( $\Delta H$ ). Pro každou chemickou a fyzikální změnu lze psát Gibbsův vzorec volné energie:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Kde  $\Delta H$  je entalpie,  $T$  je absolutní teplota a  $\Delta S$  je entropie děje.

Příkladem takové změny může být var, tání, sublimace, vypaření, krystalická přeměna atd. Každou přeměnu charakterizuje teplota nebo změna hmotnosti a změna entalpie.

Druhy měření, které se provádí v TSA jsou:

- 1) Termogravimetrie (TG)
- 2) Diferenční termogravimetrie (DTG)
- 3) Diferenční termická analýza (DTA)

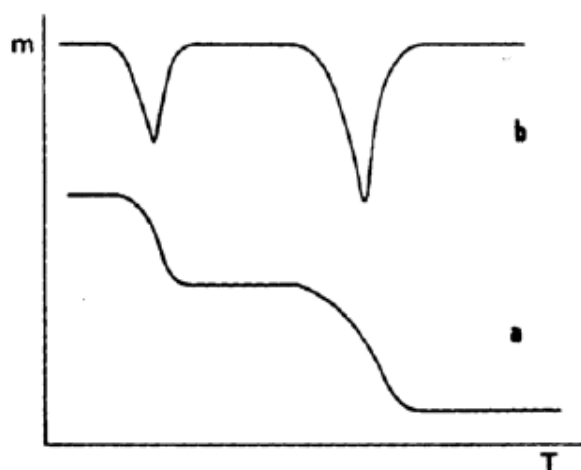
#### **Termogravimetrie**

Termogravimetrie je jednou ze základních metod termické analýzy. Principem této metody je dynamické změření změny hmotnosti vzorku v závislosti na čase nebo měnící se teplotě.

Změny hmotnosti látek vyjadřujeme termogravimetrickými křivkami a rovnicemi:

$$m_{AB}(s) = m_A(s) + m_B(g)$$

Tato rovnice nám říká, že se při zahřívání se ze vzorku vypařuje plyn, který ovlivňuje hmotnost daného vzorku.



**Obr. 3 Křivka TG (a), křivka derivační DTG (b)**

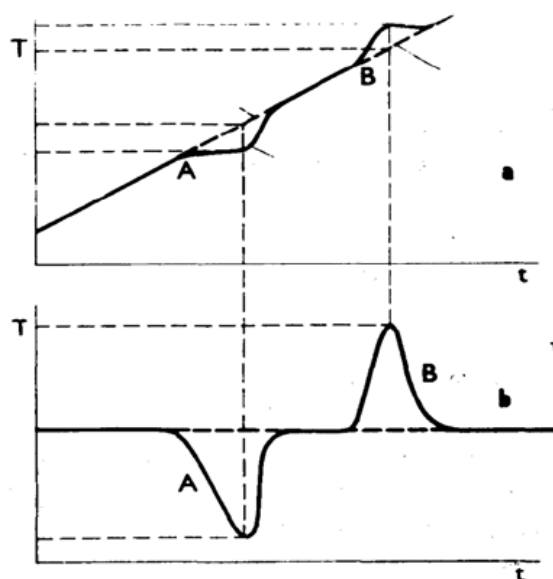
Termogravimetrické křivky udávají informace o vzorku a jeho tepelné stálosti, teplotním rozkladu ad. Osa  $x$  většinou znázorňuje čas (s) a lze ji zaměnit i za teplotu ( $^{\circ}\text{C}$ , K). Osa  $y$  znázorňuje měnící se hmotnost (% nebo mg) vzorku.

#### **Diferenční termogravimetrie**

Diferenční termogravimetrie (DTG) je odvozena od klasické TG zderivováním křivky  $m=f(T)$ . Tato metoda termogravimetrie, oproti klasické TG je vhodnější tam, kde je potřeba zjištění změn hmotnosti, které v průběhu děje proběhly těsně za sebou. Křivka DTG obsahuje tzv. "píky", které odpovídají inflexním bodům zlomů u TG na teplotní ose.

#### **Diferenční termická analýza**

Tato analýza sleduje pochody, při kterých dochází k fyzikálním změnám, vlastností měřeného vzorku. Tyto změny se projevují uvolňováním nebo spotřebováváním tepelné energie. U DTA se porovnávají změny teplot zkoumaného vzorku se srovnávacím vzorkem, který těmto změnám nepodléhá. Teplotní rozdíly se zaznamenávají graficky a to buď křivkou přímého ohřevu nebo křivkou endotermické či exotermické reakce.



**Obr. 4 a) Křivka přímého ohřevu, b) křivka endotermické a exotermické reakce**



# Experimentální část

## 4. Materiály pro výrobu lithno-iontových akumulátorů

### 4.1 Lithium

Lithium (Li) je nejlehčí z řady alkalických kovů, má lesklý stříbrný povrch, je měkké, má ze všech prvků nejvíce záporný potenciál a současně největší měrnou energii, a to především vzhledem ke své malé měrné hmotnosti. V přírodě se lithium samostatně nevyskytuje, jen ve sloučeninách. Lithium je vysoce reaktivní s vodou a na vzduchu velmi rychle oxiduje a pokrývá se agresivním hydroxidem lithným LiOH. V našem případě bude lithium použito jako pomocná elektroda.

Specifická kapacita Li je 3,86 Ah/g a jeho měrná hmotnost je 0,51 g/cm<sup>3</sup>. Maximální část, kterou Li dokáže interkalovat do grafitu je 1 mol Li na 6 mol grafitu, to dává kapacitu 0,372 Ah/g. [16]



**Obr. 5 Leskle stříbrné lithium**

### 4.2 Grafit

Již dvě desetiletí se jako materiál na zápornou elektrodu v komerčních článcích používán grafit, protože má oproti lithiu nízký potenciál, nízkou cenu, nízkou toxicitu a přiměřenou objemovou hustotu energie.[5]

Uhlík se vyznačuje vysokou životností, neměnností struktury a interkalací lithia. Dnes se používá od přírodního uhlíku až po průmyslově vyráběné uhlíky s vysokou konstantní kapacitou.

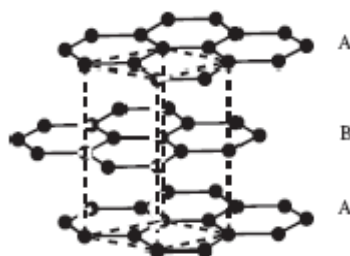
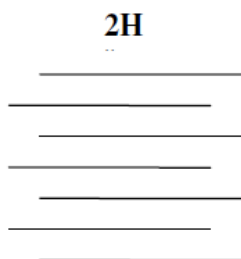
Základem pro uhlíkové materiály je planární vrstva z uhlíkových atomů, které se nacházejí v šestiúhelníkové stavbě.

Přírodní grafit má skutečnou kapacitu okolo 310 mAh/g. Teoretickou však okolo 370 mAh/g. Měrná hmotnost grafitu je 2.2 g/cm<sup>3</sup>, ale ve skutečnosti mají práškové elektrody řádově 50 % objemové hmotnosti, proto pro uhlík stačí "hustota elektrody" 1g/cm<sup>3</sup>. [16]

Grafit lze obecně rozdělit do dvou základních skupin:

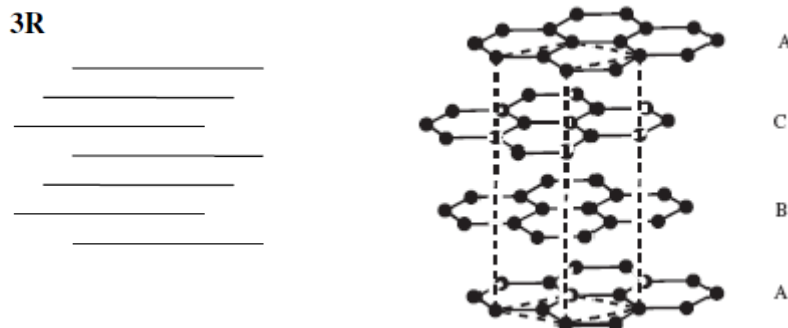
#### **2H grafit**

-střídá dvojice vzájemně posunutých vrstev

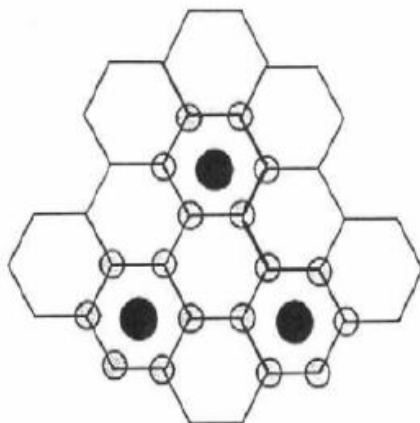


### 3R grafit

-tzv. klencový grafit, jsou zde v základu používány 3 vrstvy

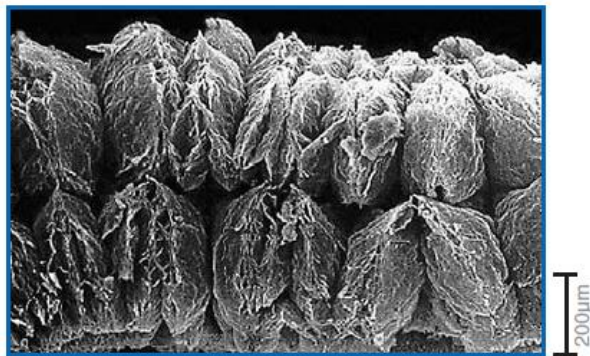


V interkalačním procesu dochází k implemanci lithných iontů do struktury grafitu. Ionty lithia jsou vloženy do středů šestiúhelníkové sady. Lithiací grafitu se zvýší kapacita článku, je možno použít i nelithiovanou katodu a může vymizet i irreverzibilní kapacita anody. Ta je většinou spojena s tvorbou iontově vodivého, ale elektronově nevodivého polymerního filmu SEI (Solid Electrolyte Interface). Stabilita SEI určuje stabilitu a životnost celé uhlíkové anody. Nejčastěji se používají expandovaný grafit nebo uhlíková nanotrubičky. Sloučeniny uhlíku s elektropozitivnějšími prvky se nazývají KARBIDY. Interkalační sloučeniny grafitu se řadí do skupiny binárních sloučenin karbidů.



**Obr. 6 Struktura "lithiovaného" přírodního grafitu CR5995**

**Expandovaný grafit** je grafitová interkalační sloučenina (graphite intercalation compound - GIC). Vzniká mletím, čištěním a prolíváním přírodního grafitu kyselinou. Nakonec se vypéká a tím vznikají malé "vločky" expandovaného grafitu. Tímto procesem lze získat grafit o čistotě 99,5 %. Expandovaný grafit se dá například použít jako zpomalovač hoření. [8] Oproti přírodnímu grafitu, který má sypanou váhu  $180 \text{ g/dm}^3$ , má velmi malou hmotnost ( $1,2 \text{ g/cm}^3$ ). Expandovaný grafit má kapacitu okolo  $150 \text{ mAh/g}$ .



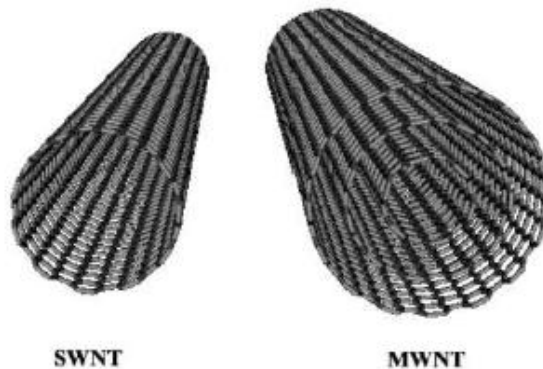
**Obr. 7 "vločky" expandovaného grafitu [7]**

**Uhlíková nanotrubička** – jsou to mikroskopické trubičky složené s válcově svinuté vrstvy grafenu o průměru několika jednotek až stovek nanometrů a délce 100 mikrometrů. Je to nejmodernější materiál z uhlíku. Tyto trubice jsou vyráběny uměle a jsou schopny zachycovat velké objemy plynu a iontů. Jsou používány při výrobě kompozitních materiálů a tkanin, v elektrotechnice pak jako vodiče. Odpor nanotrubic je velmi malý a téměř nezávisí na jejich délce.

Uhlíkové nanotrubičky mají dva základní typy:

- jednostěnné (SWNT)
- víceštěnné (MWNT)

Vzájemně se liší počtem grafitových vrstev, jež tvoří trubici.



**Obr. 8 Znázornění uhlíkových nanotrubic**

### 4.3 Vkládání lithných iontů pomocí butyllithia

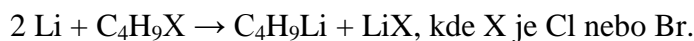
Vzorec  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  neboli BUTYLLITHIUM (Bu-Li) je organokovová sloučenina lithia a butanu. Je to sloučenina nestabilní. Butylový anion obklopuje  $\text{Li}^+$  ion.

Butyllithium je nejčastěji používán jako roztok a je většinou světle žlutý. Používá se v chemickém průmyslu (jako organická syntéza), v laboratořích a také jako iniciátor polymerizace elastomerů.



Obr. 9 Struktura

Butyllithium se nejčastěji připravuje reakcí 1- brombutanu nebo 1- chlorbutanu s lithiem:



Lithium používané v této reakci obsahuje 1 % až 3 % sodíku. Roztoky používané v této reakci obsahují benzen, cyklohexan a diethylether.

V našem případě používáme 2,5 molární n-Butyllithium rozpuštěné v n-hexanu. S butyllithiem je nutno pracovat v ochranné atmosféře, jelikož je prudce reaktivní se vzduchem.

### 4.4 Aprotické rozpouštědlo pro butyllithium

Hexan je uhlovodík s chemickým vzorcem  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ . Předpona "hex" odkazuje na šest uhlíků, zatímco "an" naznačuje, že uhlíky jsou spojeny jednoduchými vazbami (hexan patří mezi alkany). Izomery hexanu jsou převážně nereaktivní a jsou často používány jako inertní rozpouštědlo v organických reakcích, protože jsou velmi nepolární. Jsou také součástí benzínu a lepidel používaných pro obuv, kožené výrobky a střešní krytiny. V laboratořích se hexan používá k extrakci oleje a maziva z vody a půdy před stanovením gravimetrickou analýzou nebo plynovou chromatografií.

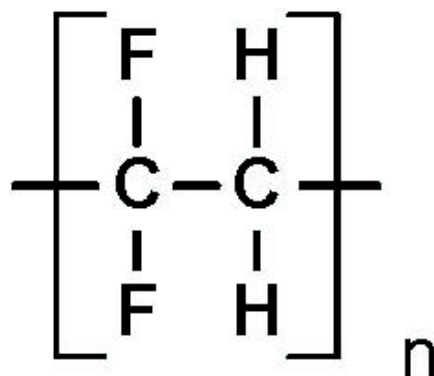
Hexan se vyrábí rafinací ropy. Přesné složení frakce závisí především na zdroji ropy (surová nebo reformovaná) a omezení na rafinaci.

Toxicita hexanu je relativně nízká, i když se jedná o mírné anestetikum. Vdechnutí vysokých koncentrací způsobuje nejprve mírnou euforii, následně ospalost s bolestí hlavy a nevolnost.

### 4.5 Pojidlo pro přípravu elektrodoých hmot (polyvinylidenfluorid)

Polyvinylidenfluorid (PVDF) je vysoce krystalický nevyztužený fluoropolymer, spojující dobré mechanické, termické a elektrické vlastnosti s vynikající chemickou odolností. Je to velmi tvrdý materiál, může se používat při teplotách od  $-80$  do  $300^\circ\text{F}$  ( $-62$  až  $149^\circ\text{C}$ ). Má vynikající chemickou a hydrolytickou odolnost, vynikající odolnost proti vlivům počasí, UV záření a pronikavé radiaci, dobré kluzné vlastnosti a odolnost proti opotřebení. Má také dobré elektroizolační vlastnosti, je fyziologicky inertní (vhodný i pro styk s potravinami) a má velmi dobrou rozměrovou stálost a inherentní nízkou hořlavost.[17][18]

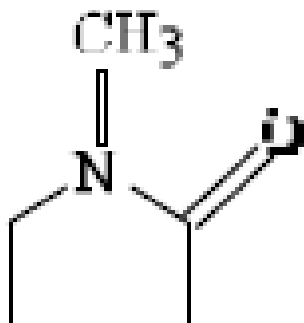
Při experimentu byla použita prášková forma PVDF smíchaná s NPM jako "lepidlo" pro grafitovou směs nanášenou na měděnou folii.



**Obr. 10** Strukturní vzorec polyvinylidenfluoridu (PVDF)

#### 4.6 Rozpouštědlo pro elektrodové hmoty (N-metyl-2-pyrrolidon)

NMP je hojně využívané rozpouštědlo, změkčovadlo a stabilizátor v lacích a nátěrových hmotách a produktech obsahující polymery. Jde o bezbarvou kapalinu s mírným zápachem aminu. Je to základní a polární sloučenina s vysokou stabilitou. Pomalu oxiduje se vzduchem a snadno se čistí frakční destilací. NMP je hygroskopická látka a je zcela mísitelná s vodou. Je velmi dobře rozpustný v nižších alkoholech, nižších ketonech, v éteru, ethyl-acetátu, chloroformu, benzenu a mírně rozpustný v alifatických uhlovodících.[19]



**Obr. 11** Struktura NMP

## 5. Výroba záporné elektrody

Na základě experimentu bylo rozhodnuto, že se připraví 2 druhy záporných hmot. Obě hmoty byly připraveny na bázi grafitu a butyllithia, nicméně druhá hmota byla navíc propláchnutá n-Hexanem. Hlavní význam proplachu hmoty spočívá v tom, že se zbaví přebytku butyllithia v grafitu.

Jelikož se pracovalo s látkami, které jsou reaktivní na vzduchu, tak musely být veškeré práce prováděny na fakultě FEKT VUT Brno v rukavicovém boxu (glovebox), který má argonovou atmosféru. Pro přípravu hmoty na elektrody bylo potřeba požadovaného množství grafitu, ať už přírodního nebo expandovaného, hexanu a butyllithia.



Obr. 12 Rukavicový box Braun LABmaster sp

### 5.1 Příprava materiálu pro zápornou elektrodu

Tab. 1 Používané hodnoty při výpočtech

Molární hmotnost skupiny $C_6$	72g/mol
Molární hmotnost butyllithia	64,06g/mol
Množství expandovaného grafitu	0,20g
Poměr uhlíku a butyllithia	6:1,2 a 6:3
Poměr butyllithia a n-hexanu	1:2 nebo 1:3

#### výpočty:

Při výpočtu  $LiC_6$ , je vycházeno z molarity, předpokládá se, že na 6 molů uhlíku připadá 1 mol lithia. Bude vypočteno, kolik gramů uhlíku dostaneme při požadovaném množství butyllithia (Bu-Li). Stechiometrický poměr bude 6:1,2 a 6:3 (poměr uhlík: butyllithium).

1ml butyllithia má 0,0025 mol.

$$\begin{array}{l}
 1\text{ l (Bu-Li)} \dots \dots \dots 2,5 \text{ mol Li} \\
 \underline{x\text{ l} \dots \dots \dots 0,1 \text{ mol Li}} \\
 \frac{x}{1} = \frac{0,1}{2,5} = 0,04 \text{ l} = 40 \text{ ml Bu-Li}
 \end{array}$$

=> 1ml (Bu-Li) obsahuje 0,0025 mol

Dále bude vypočteno, že hmotnosti 0,20 g grafitu odpovídá 0,0027 molu C<sub>6</sub>.

$$\begin{array}{l}
 72\text{ g (C}_6\text{)} \dots \dots \dots 1 \text{ mol C}_6 \\
 \underline{0,20\text{ g (C}_6\text{)} \dots \dots \dots x \text{ mol C}_6 \\
 \frac{0,20}{72} \cdot 1 = 0,0027 \text{ mol C}_6
 \end{array}$$

Toto množství bude vynásobeno poměry 1,2 a 3 pro potřebné množství molu butyllithia.

$$\begin{array}{l}
 0,0027 \cdot 1,2 = 0,00324 \text{ mol (Bu-Li)} \\
 0,0027 \cdot 3 = 0,0081 \text{ mol (Bu-Li)}
 \end{array}$$

Bude vypočteno, že je potřeba cca 1,3 ml butyllithia při poměru 6:1,2.

$$\begin{array}{l}
 1 \text{ ml} \dots \dots \dots 0,0025 \text{ mol} \\
 \underline{x \text{ ml} \dots \dots \dots 0,00324 \text{ mol}} \\
 \frac{0,00324}{0,0025} \cdot 1 = 1,296 \text{ ml (Bu-Li)}
 \end{array}$$

Při poměru 6:3 je to cca 3,2 ml butyllithia.

$$\begin{array}{l}
 1 \text{ ml} \dots \dots \dots 0,0025 \text{ mol} \\
 \underline{x \text{ ml} \dots \dots \dots 0,0081 \text{ mol}} \\
 \frac{0,0081}{0,0025} \cdot 1 = 3,24 \text{ ml (Bu-Li)}
 \end{array}$$

**Tab. 2 Množstevní tabulka použitých látek**

	<b>Poměr 6:1,2</b>	<b>Poměr 6:3</b>
<b>Bu-Li</b>	1,3 ml	3,2 ml
<b>n-Hexan</b>	3 ml	6 ml
<b>Expandovaný grafit</b>	0,20 g	0,20 g

## 5.2 Postup výroby záporných hmot

### 1) Příprava hmoty expandovaný grafit, butyllithium, n-hexan, pro poměr 6:1,2

- a) Všechny potřebné nádoby budou propláchnuty vodou a propláchnuty v metylalkoholu. Dále budou vysušeny v peci při 50 °C (cca 10 minut).

- b) Všechny umyté nádobky a expandovaný grafit uzavřený ve skleněné dóze budou vloženy do přechodové komory.
- c) Přechodová komora se 3x napustí/vypustí argonem.
- d) Jakmile bude komora přepuštěna, začne se pracovat uvnitř rukavicového boxu.
- e) Bude připravena směs o hmotnosti 0,20 g expandovaného grafitu, a proto bude nejdříve zvážena prázdná vialka (25 ml nádobka s víčkem) s míchacím magnetem, vynulována váha a potom do ní pomalu vkládán expandovaný grafit až do hmotnosti 0,20 g.
- f) Po zvážení bude do vialky s grafitem pomocí injekční stříkačky s jehlou pomalu přidáno 6 ml hexanu.
- g) Tato směs uzavře a dá na min. na hodinu míchat.
- h) Po domíchání bude vialka otevřena a do ní bude opět pomocí stříkačky s jehlou velmi pomalu přidáváno 1,3 ml roztoku butyllithia. (*pozn. butyllithium je velmi reaktivní s kyslíkem a s vlhkostí*).
- i) Poté bude vialka opět uzavřena a alespoň na 10 hodin se dá míchat.
- j) Po domíchání by měla být směs dokonale homogenní tzn. grafit, by neměl plavat nad butyllithiem a n-hexanem.
- k) Takto připravená směs se může dát přefiltrovat přes filtrační papír.
- l) Po přefiltrování na papíře zůstala vrstva lithiovaného grafitu, který se používá na zápornou elektrodu. Tato vrstva grafitu bude opatrně přemístěna z papíru do čisté vialky.

*pozn. Pro příliš lehkou váhu expandovaného grafitu, se s ním musí zacházet velmi opatrně a nedělat žádné rychlé pohyby.*

## 2) Příprava hmoty expandovaný grafit, butyllithium, n-hexan, pro poměr 6:3

Postup přípravy hmoty je obdobný jako pro směs s poměrem 6:1,2. Jediná změna je v množství hexanu a butyllithia. V tomto případě bude použito 7 ml hexanu a 3,2 ml butyllithia.

## 3) Příprava hmoty pro zápornou elektrodu přírodní grafit CR5995 + butyllithium

Míchání směsi přírodní grafit CR5995 (3g), butyllithium, hexan pro poměr 1,2:

- a) Všechny potřebné nádobky budou propláchnuty vodou a propláchnuty v metylalkoholu. Dále budou vysušeny v peci při 50 °C (cca 10 minut).
- b) Všechny umyté nádobky a expandovaný grafit uzavřený ve skleněné dóze budou vloženy do přechodové komory.
- c) Přechodová komora se 3x napustí/vypustí argonem.
- d) Jakmile bude komora přepuštěna, začne se pracovat uvnitř rukavicového boxu.
- e) Bude připravena směs o hmotnosti 3g expandovaného grafitu, a proto bude nejdřív zvážena prázdná vialka (25 ml nádobka s víčkem) s míchacím magnetem, vynulována váha a potom do ní pomalu přidáván expandovaný grafit až do hmotnosti 3 g.
- f) Po zvážení bude do vialky s grafitem pomocí injekční stříkačky s jehlou pomalu přidáván 18ml Hexanu.
- g) Tato směs bude uzavřena a dána min. na hodinu míchat.
- h) Po domíchání bude vialku otevřena a opět bude pomocí stříkačky s jehlou velmi pomalu přidáváno 6 ml butyllithia. (*pozn. butyllithium je velmi reaktivní s kyslíkem a s vlhkostí*).



- i) Poté bude vialku opět uzavřena a dána alespoň na 10 hodin míchat.
- j) Po domíchání by měla být směs dokonale homogenní tzn. grafit, by neměl plavat nad butyllithiem a hexanem.
- k) Takto připravená směs bude přefiltrována přes filtrační papír.
- l) Po přefiltrování na papíře zůstala vrstva lithiovaného grafitu, který se používá na zápornou elektrodu. Tato vrstva grafitu bude opatrně přemístěna z papíru do čisté vialky.

*pozn. Přírodní grafit CR5995 byl zhotoven ve třech formách a to: čistý přírodní grafit, přírodní grafit propláchnutý v n-hexanu a přírodní grafit nepropláchnutý.*

### 5.3 Příprava elektrod

Na přípravu elektrody je potřeba měděná fólie (tloušťka 34 $\mu$ m), která je očištěna z obou stran metylalkoholem. Fólii pomocí čtyř na sobě nalepených proužků papíru z každé strany bude nalepených na dno Petriho misky. Takto připravená fólie bude vložena do rukavicového boxu.

V boxu bude se připravena hmota pro nanesení na připravenou měděnou fólii. Hmota je složena z předem připraveného butyllithiovaného uhlíku, PVDF a NMP. Množství PVDF by mělo odpovídat 10 % celkové hmoty elektrody. Celkové množství bude 0,15 g směsi. NMP bude přidáno tolik, aby směs měla "medovitou" strukturu. Pro případ s poměrem 6:1,2 to bude 800  $\mu$ l a pro poměr 6:3 to bude 1 ml NMP. Poté se dá směs na 10 hodin míchat.

**Tab. 3 Materiály použité pro přípravu záporné elektrody**

Množství PVDF	0,015 g
Množství grafitu	0,135 g
Množství NMP pro poměr 6:1,2	800 $\mu$ l
Množství NMP pro poměr 6:3	1 ml
Celkové množství hmoty	0,15 g

Dále bude grafitová hmota nanесena na měděnou fólii. Nanáší se vylitím hmoty na fólii a pomocí skleněné tyčinky bude pomalu rozetřena po celé délce fólie. Nalepené proužky papíru slouží pro stejnovrstvý nános hmoty. Takto nanесená vrstva se nechá opět 10 hodin uschnout. Poté budou připraveny elektrody a měřící cela, ve které bude měřena kapacita záporné elektrody pro Li-ion baterie.



**Obr. 13** Měděná fólie připravená na nanesení grafitové směsi

## 5.4 Sestavení elektrod do měřící cely

1. Na podložko pro ražení, bude umístěna měděná folie s uschlou hmotou grafitu.
2. Výsečником o průměru 18mm bude vyraženo kolečko. Toto kolečko bude upevněno do svěráku, kterým bude hmota zalisována. Takto připravené kolečko bude sloužit jako záporná elektroda.
3. Z uzavřené láhve bude vytaženo lithium, se kterým bude pracováno pouze pomocí pinzet.
4. Pomocí 16mm výsečníku bude lehkým tlačáním z lithia "vykrojeno" kolečko, které poslouží jako kladná elektroda.
5. Jako separátor bude použita skelná tkanina. Tkanina bude napuštěna 90  $\mu$ l elektrolytu LiPF<sub>6</sub> (hexafluorofosfát lithný).

**Obr. 14** popisuje měřící celu:

dno cely **1**

vytěšňovací umělohmotná výplň pro separátor a zápornou elektrodu **2**

kovová zátka pro přitlačení elektrod k sobě **3**

kovový těsnicí kroužek, který brání k otáčení **4**

umělohmotná krytka **5**

pružinka, která slouží k přitlačení kovové zátky **6**

umělohmotná šroubovací brzda **7**

víko, které slouží k uzavření cely **8**



**Obr. 14 Jednotlivé části měřicí cely**



**Obr. 15 Kompletně sestavená cely ukotvená ve svěráčku**

### **Postup plnění cely**

Čistá cely bude přenesena do rukavicového boxu.

Na střed dna měřicí cely (1) bude uloženo vykrojené kolečko lithia.

Do základní části měřicí cely bude umístěna umělohmotná vytěšňovací výplň (2), sloužící jednak pro přidržení lithia a také pro umístění dalších částí li-ion baterie.

Do výplně (2) bude umístěn separátor ze skelné tkaniny a nad něj grafitová hmota obrácená aktivní hmotou na separátor.

Nad elektrodu bude umístěna kovová zátka (3), která slouží k přitlačení součástí baterie k sobě. Poté bude umístěn kovový těsnicí kroužek s výstupky (4) a na něj umělohmotná krytka (5).

Na zátku bude umístěna pružina (6), nad ní víčko (8) a vše bude vloženo do svěráčku, ve kterém je cely umístěna. Před utažením bude zašroubována umělohmotná brzdu (7). Při umístění víčka bude dbáno na to, aby byly měřicí výstupy symetrické pro snazší orientaci.

## 5.5 Měření kapacity záporné hmoty

Potenciostatická měření byla prováděna na zařízení BioLogic VMP3 s 16ti kanály a PC programem EC-Lab® V10.



**Obr. 16 BioLogic VMP3 s 16ti kanály**

Byly měřeny 2 hmoty s poměrem 6:1,2. Jedna propraná v hexanu a druhá nepropraná. Příprava hmoty, která byla propraná v hexanu má o 2 kroky více než příprava hmoty neproprané. Těmito kroky je jednak seškrábnutí uschlé hmoty do vialky a také prolití hmoty stejným množstvím n-Hexanu na váhu. Tato směs se nechá znova míchat min. 10 hodin. Další postup je stejný jak u výroby elektrody.

Při zapojení cely k měřicí aparatuře se v počítači objeví velikost napětí vůči lithiu okolo 1.9-2 V. Po doplnění údajů váhy hmoty na záporné elektrodě, nabíjecího a vybíjecího proudu, počtu cyklů měření ad., může být měření zahájeno.

a) Vstupní data pro expandovaný grafit nepropraný v hexanu:

**Tab. 4 Expandovaný grafit nepropraný v hexanu**

Hmotnost hmoty na elektrodě	8,3 mg
Kapacita hmoty	3,08 mAh
Nabíjecí/vybíjecí proud	0,616 mA
Napětí vůči lithiu	~1,96 V
Počet měřících cyklů	5

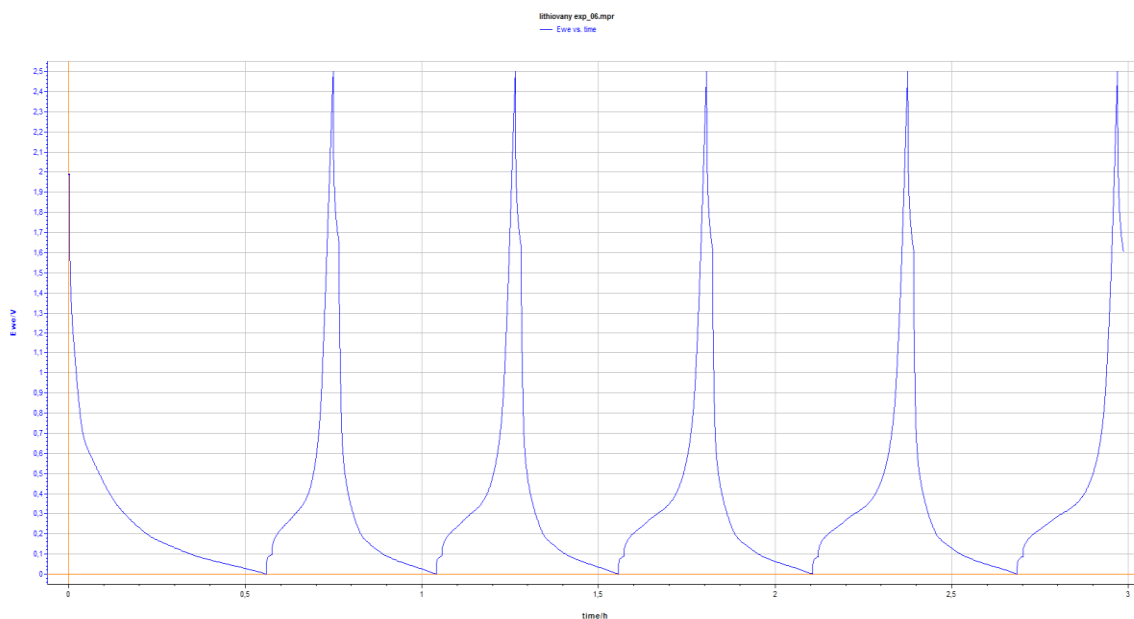
*pozn. hmota na bázi grafitu byla na Cu kolečku s plochou  $2,5 \text{ cm}^2$*

b) Vstupní data pro expandovaný grafit propraný v hexanu:

**Tab. 5 Expandovaný grafit propraný v hexanu**

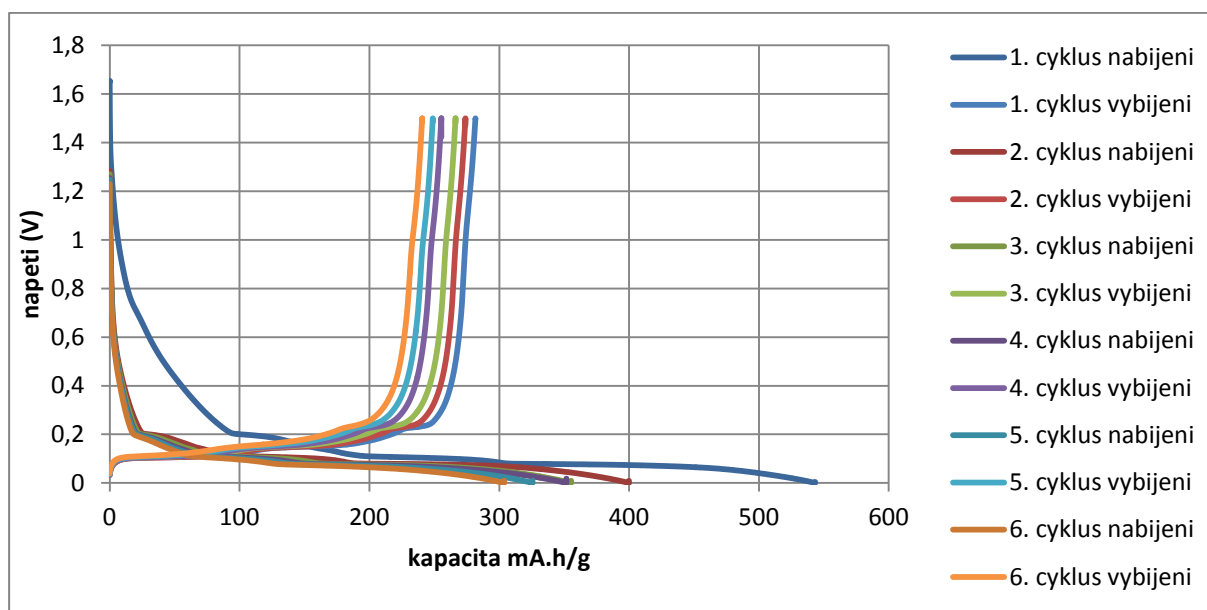
Hmotnost hmoty na elektrodě	11,3 mg
Kapacita hmoty	4,2 mAh
Nabíjecí/vybíjecí proud	0,84 mA
Napětí vůči lithiu	~1,92 V
Počet měřících cyklů	5

*pozn. hmota na bázi grafitu byla na Cu kolečku s plochou  $2,5 \text{ cm}^2$*

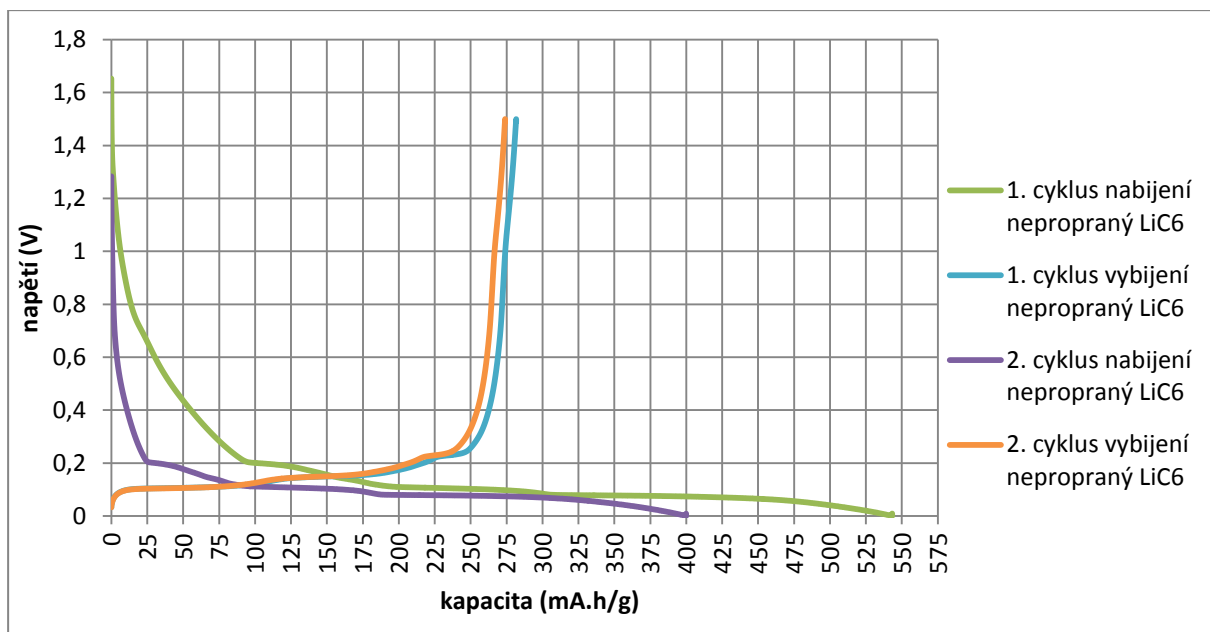


**Obr. 17 Přehled nabíjecích/vybíjecích cyklů expandovaného grafitu**

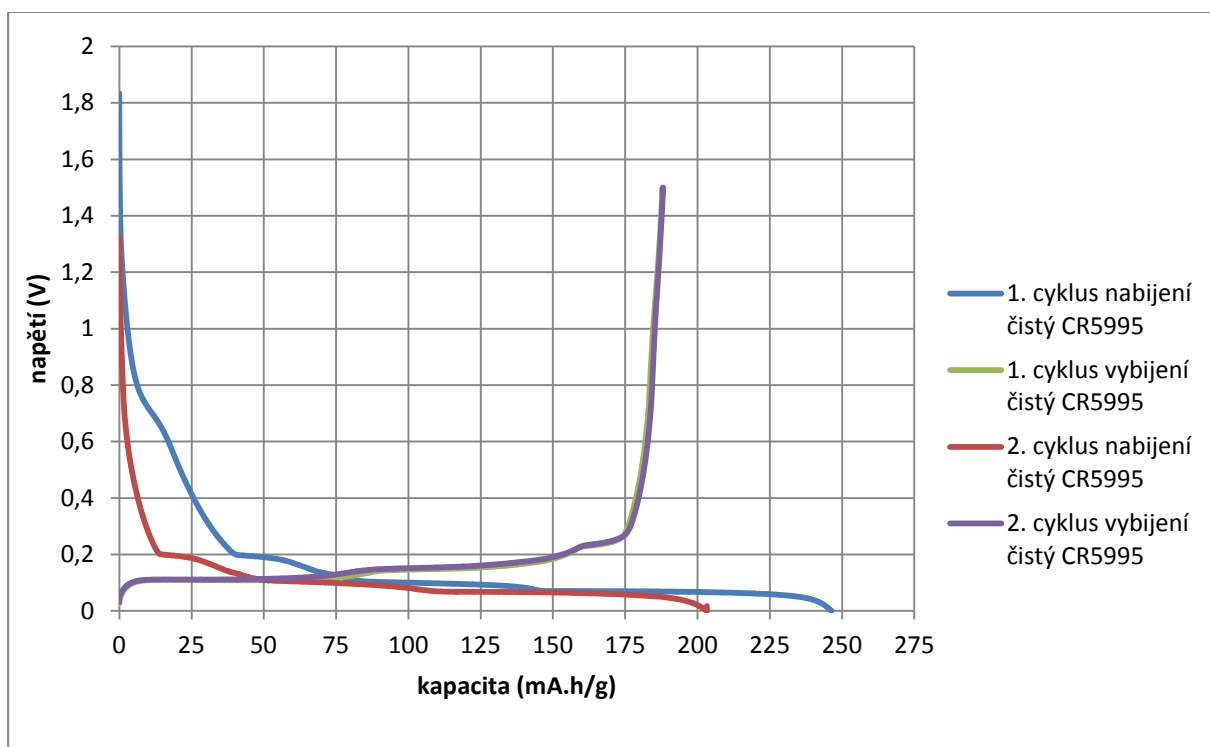
*pozn. uhlík má vůči lithiu malý potenciál o velikosti cca 2 V, při nabíjení putují ionty lithia do anody a potenciál klesá až na 0 V. Při vybíjení potenciál stoupá k rovnovážnému stavu ~2V.*



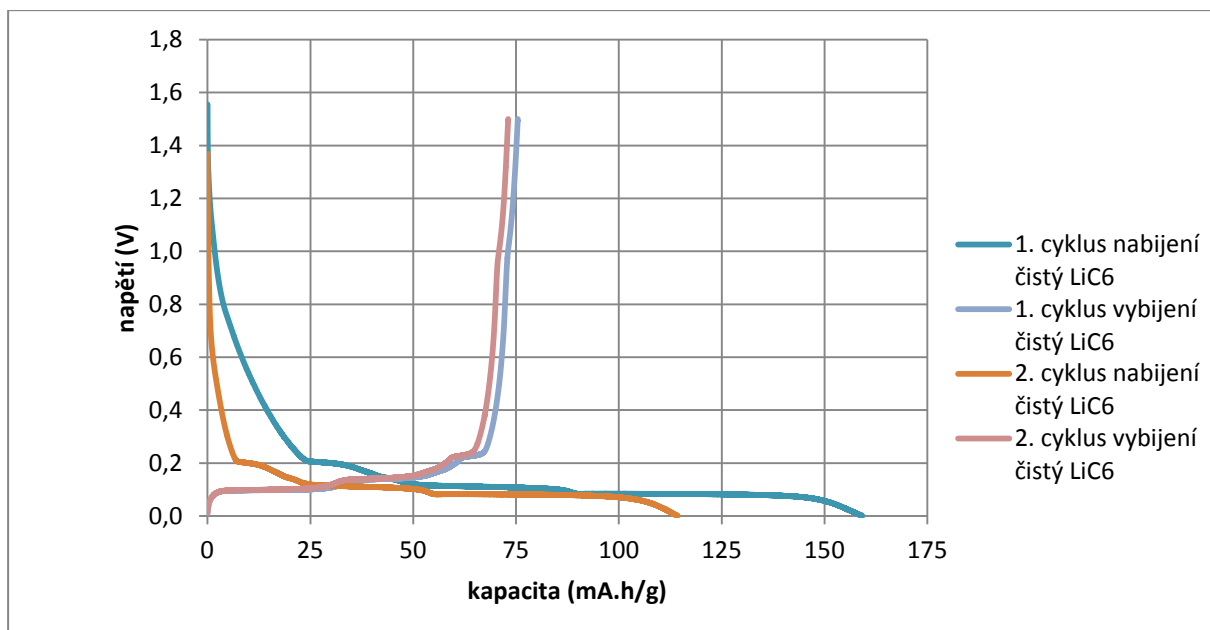
**Obr. 18 Závislost napětí na prošlém náboji při nabíjení a vybíjení pro přírodní grafit CR5995 nepropraný v n-hexanu (6 cyklů)**



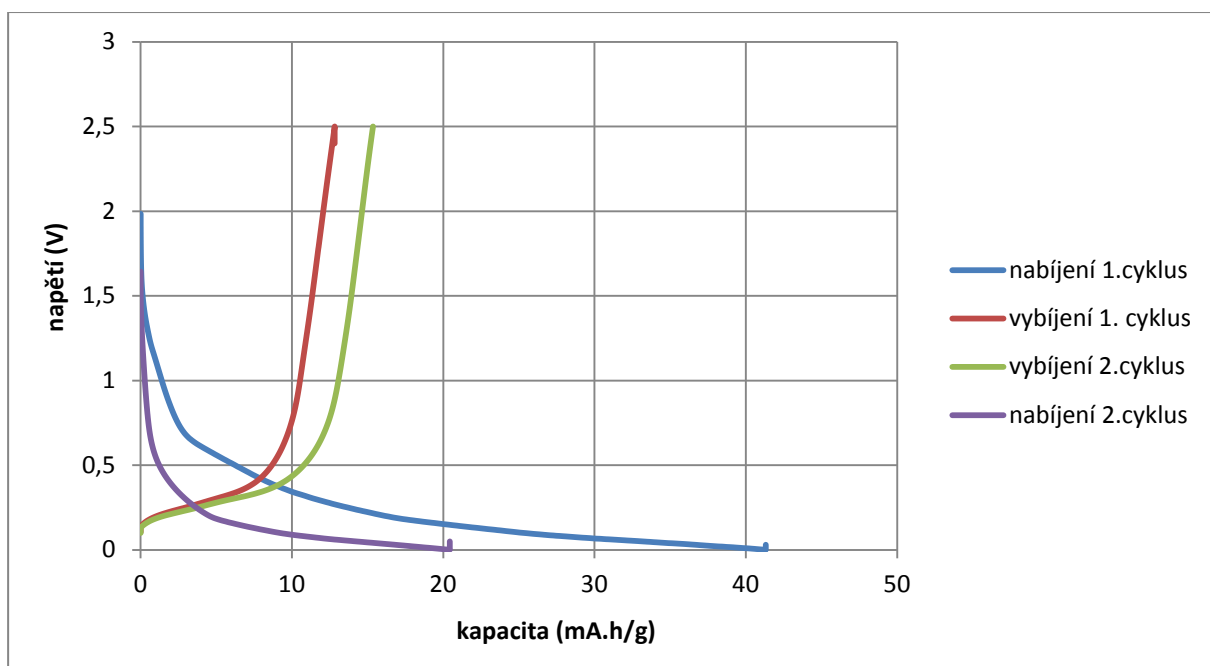
**Obr. 19 Závislost napětí na prošlém náboji při nabíjení a vybíjení pro přírodní grafit CR5995 nepropraný v n-hexanu (2 cykly)**



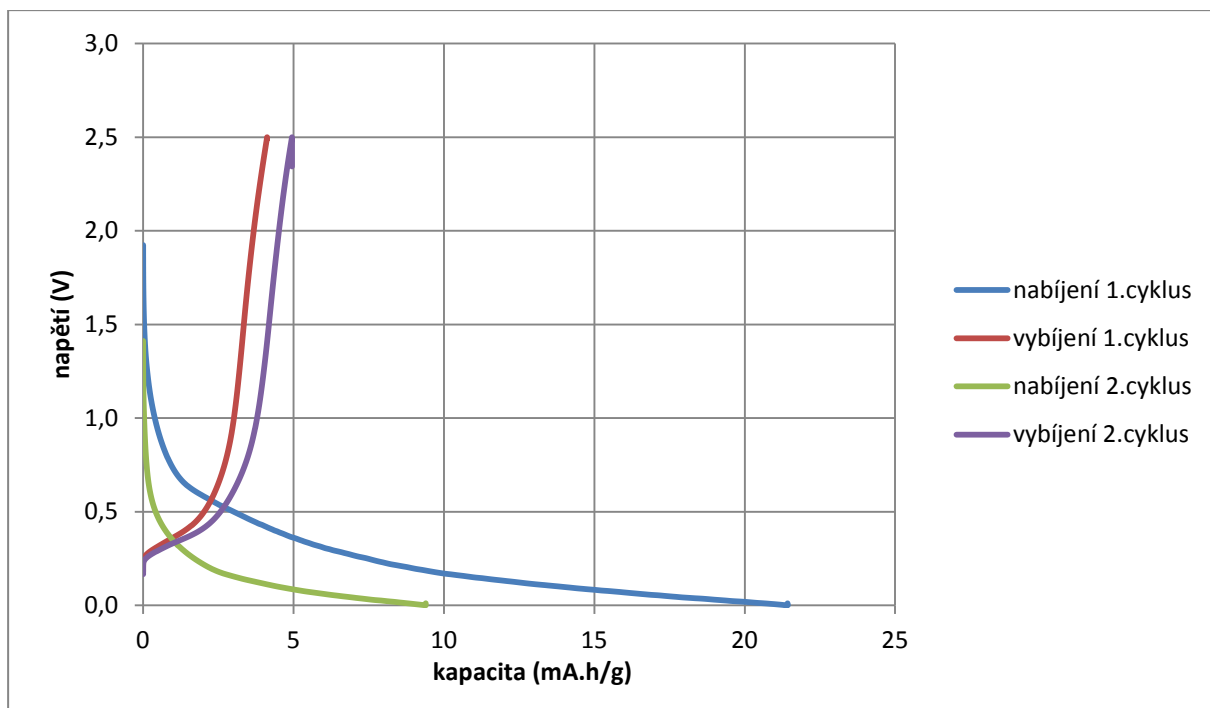
**Obr. 20 Závislost napětí na prošlém náboji při vybíjení a nabíjení pro čistý přírodní grafit CR5995 (2 cykly)**



**Obr. 21 Závislost napětí na prošlém náboji při nabíjení a vybíjení pro přírodní grafit CR5995 propaný v n-hexanu (2 cykly)**



**Obr. 22 Závislost napětí na prošlém náboji při nabíjení a vybíjení pro expandovaný grafit nepropaný v hexanu (2 cykly)**



**Obr. 23 Závislost napětí na prošlém náboji při nabíjení a vybíjení pro expandovaný grafit propaný v hexanu (2 cykly)**

### 5.5.1 Dílčí výsledky

Na obrázku 18 jsou vidět průběhy pro přírodní grafit při nabíjení a vybíjení pro prvních 6 cyklů. Z těchto hodnot je patrné, že nevratná kapacita se formuje především mezi prvním a druhým cyklem. V dalších cyklech můžeme vidět, že je kapacita stabilní. Z toho vyplývá, že pro určení nevratné kapacity stačí první dva cykly.

Na Obr. 19 jsou naměřená data pro přírodní grafit CR5995 nepropaný v n-hexanu. Z grafu lze vyčíst, že vybíjecí kapacita je 270 mAh, což se blíží teoretické kapacitě elektrody (320 mAh).

Obr. 20 znázorňuje graf, kde je ukázána první nabíjecí křivka s nevratnou kapacitou cca 50 mAh/g. Vybíjecí křivky jsou v obou případech shodné a mají náboj 185 mAh/g.

Z propírání grafitu v n-hexanu, je zřejmé, že se vlastnosti záporné hmoty zhoršují viz. Obr 21.

Na Obr. 22 a 23 je znázorněn graf expandovaného grafitu při dvou nabíjecích/vybíjecích cyklech. Při prvním nabíjecím cyklu má hodnota odevzdaného náboje větší hodnotu než hodnota v druhém nabíjecím cyklu. Jedná se nejspíš o formování náboje v expandovaném grafitu, tzv. nevratnou kapacitu. Expandovaný grafit má navíc mnohonásobně menší kapacitu než grafit přírodní. Z toho lze vyvodit, že expandovaný grafit není vhodný pro použití v záporných hmotách pro lithno-iontové baterie.



**Tab. 6 Hodnoty kapacit naměřené při dvou nabíjecích/vybíjecích cyklech pro všechny záporné hmoty**

		<b>Expandovaný Grafit propraný</b>	<b>Expandovaný Grafit nepropraný</b>	<b>Čistý CR5995</b>	<b>Propraný CR5995</b>	<b>Nepropraný CR5995</b>
<b>1 cyklus</b>	<b>Nabíjení</b>	21,4 mAh	41,3 mAh	246,3 mAh	159,2 mAh	543,3 mAh
	<b>Vybíjení</b>	4,1 mAh	12,8 mAh	187,8 mAh	75,4 mAh	281,6 mAh
<b>2 cyklus</b>	<b>Nabíjení</b>	9,4 mAh	20,4 mAh	203,2 mAh	114,2 mAh	399,9 mAh
	<b>Vybíjení</b>	4,9 mAh	15,3 mAh	188,1 mAh	73,1 mAh	273,9 mAh
	<b>Nevratná kapacita</b>	12 mAh	20,9 mAh	43,1 mAh	45 mAh	143,4 mAh

## 6. Testy v Technickém ústavu požární ochrany (TUPO)

### 6.1 Termická analýza

V Praze probíhaly testy spojeny s požární bezpečností lithno-iontových akumulátorů. Měřilo se na přístroji STA i 1500 pro termickou analýzu, který je propojeným s PC a na tepelné plotýnce pro vizuální testy.

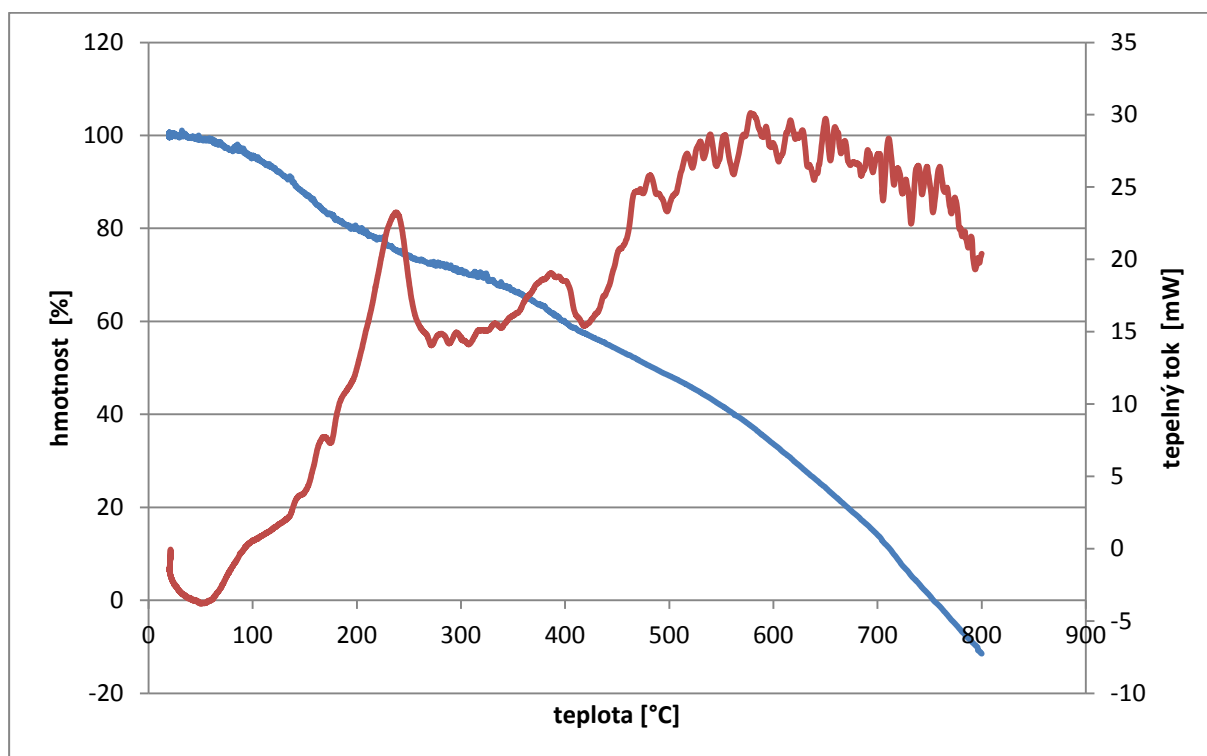


**Obr. 24 Zařízení na termickou analýzu STA i 1500 (nalevo) a PC (napravo)**

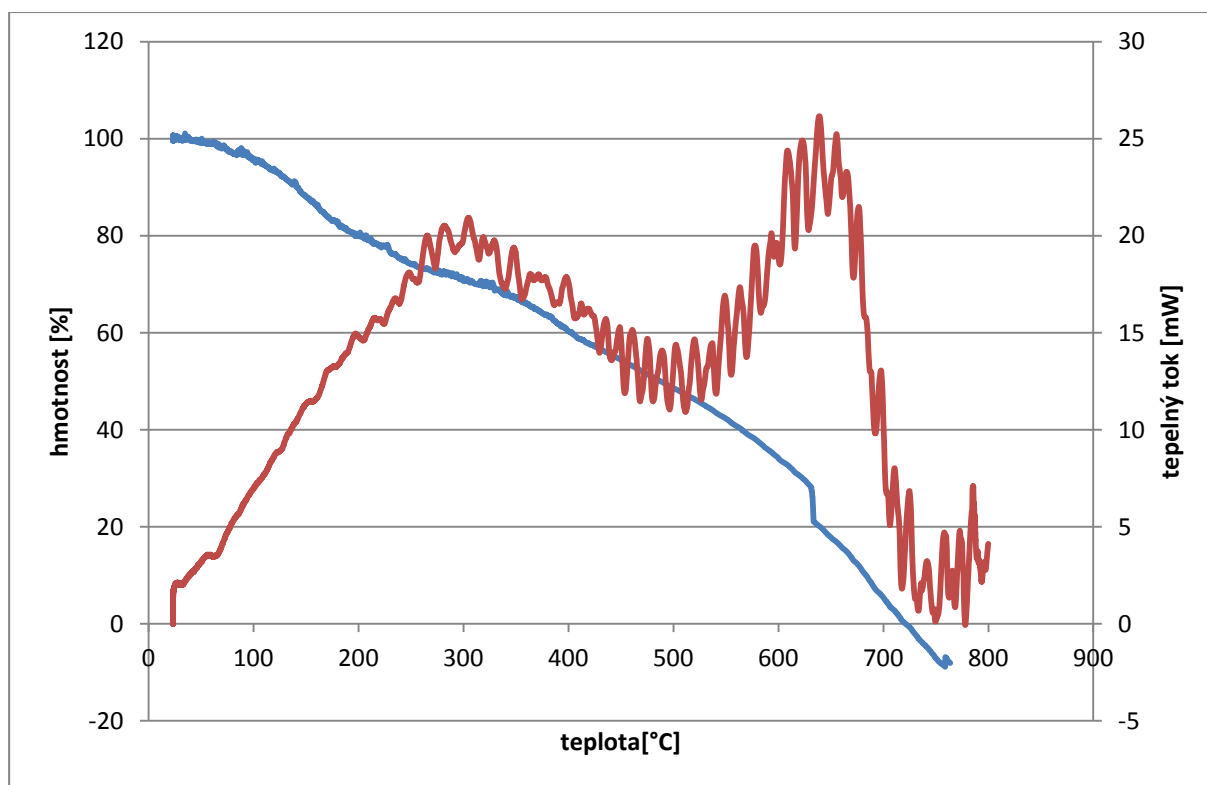
Postup měření (obecně):

- Nastavení průtoků vody, vzduchu a dusíku. Voda je použita kvůli chlazení pece, kyslík je používán na atmosféru v peci a dusík je používán na "omývání" vah.
- Kyslík je nastaven na průtok cca 20 ml/min. Dusík na 30-40 ml/min.
- Před samotným měřením musí být váhy zkalibrovány. Váhy se kalibrují se závažím 10 mg, které je dodáno přímo od výrobce. Se závažím se musí pracovat opatrně, aby se na něj nenalepily nečistoty, jinak by mohlo dojít k nepřesné kalibraci.
- Spustí se program "Termal analysis software", který je určen přímo pro termickou analýzu. Pomocí toho se váhy zkalibrují.
- Po kalibraci se na programu nastaví seřízení vah, kdy se váhy zasunou dovnitř pece a nastaví se začátek testu. K nastavení máme na výběr např. název projektu, kroky po kterých má přístroj měřit a výběr atmosféry. Po nastavení těchto vlastností se misky s vahou opět vysunou a do misek se vloží hmota, která se měří.

- Pec se znovu zasune a zapne se program pro analýzu.



**Obr. 25** Křivka z termální analýzy pro komerční hmotu SFG-6



**Obr. 26** Křivka z termální analýzy pro nepropláchnutý expandovaný grafit s poměrem 6:1,2

### 6.1.1 Dílčí výsledky z termické analýzy

U vzorku SFG-6 (komerční hmota pro li-ion baterie) je patrné, že začíná hořet okolo teploty 220 °C, kdy dochází k úniku nějaké složky (pravděpodobně výpary), která vzplane a hoří při vyšších teplotách. Nakonec dochází k úplnému rozkladu a vyhoření vzorku.

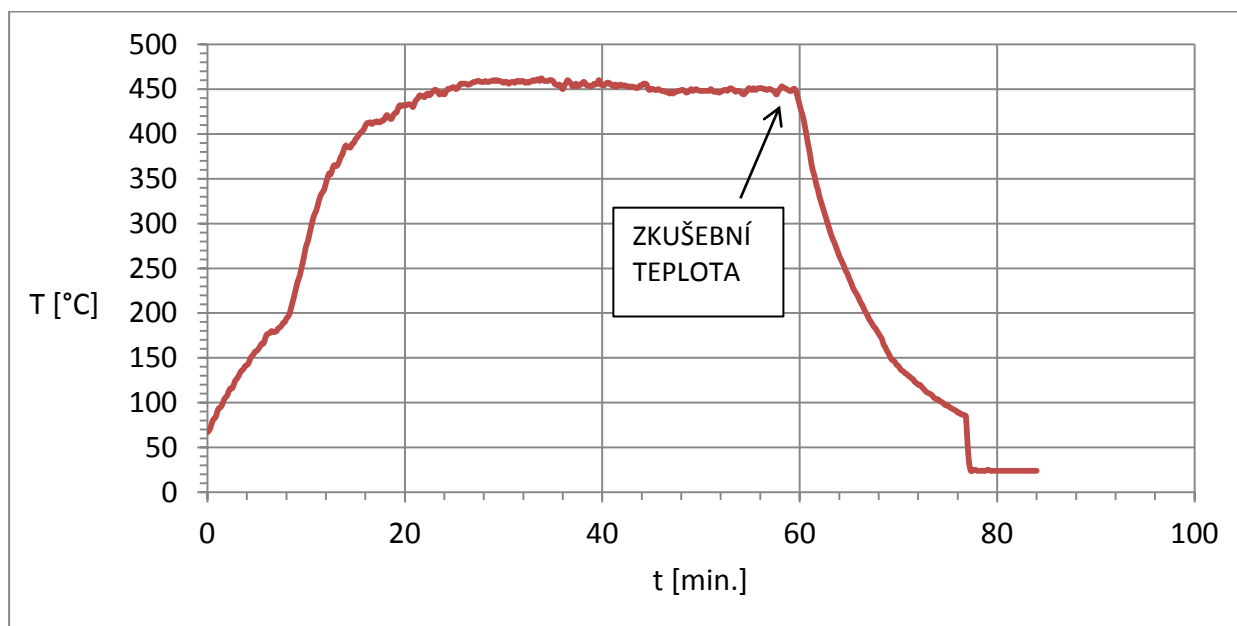
Vzorek s expandovaným grafitem, který byl lithiován v poměru 6:1.2, je vůči teplotě odolnější. Hoření se začíná projevovat okolo 300 °C. Jedná se však nejspíš o doutnání, protože radikálnější hoření nastává až při teplotách okolo 650°C.

Teplo uvolněné z komerční hmoty SFG-6 na základě Obr. 26 je větší než z křivky expandovaného grafitu na Obr. 27. Tento rozdíl teplot vypovídá o zhoršené požární bezpečnosti komerční hmoty SFG-6 oproti expandovanému grafitu.

*pozn. Oscilace, která je na Obr. 24 patrná, je způsobena malou hmotností vzorku. STA je přizpůsobeno na měření vzorků o hmotnosti od 5 do 10 mg. Jelikož expandovaný grafit má hodně malou hustotu, nepodařilo se ho dát do misek více jak 1,5 mg.*

## 6.2 Testování zápalnosti hmot na zápornou elektrodu

Testy byly prováděny na vyhřívací plotýnce umístěné v atmosbahu, který byl uzavřen a naplněn dusíkem. Do misky, která je umístěna na plotýnce byly postupně umístěny vzorky záporných hmot tj. butyllithiovaný přírodní grafit CR5995, butyllithiovaný expandovaný grafit pro poměr 1.2 a 3, komerční nabitá bílá hmota (SFG6), záporná grafitová lithiovaná hmota s přidavkem chloridu železitého. Plotýnka se zahřívala dle profilu uvedeného na obr. 22 až do maximální teploty označenou v grafu „zkušební teplota“. Při této teplotě se postupně testovaly všechny hmoty, které se vyhřívaly cca 5min. Výsledky z měření byly zaznamenány videokamerou.



Obr. 27 Teplotní profil vyhřívací plotýnky

### 6.2.1 Dílčí výsledky

Při vizuálních pokusech, zaznamenány videokamerou (pro každý vzorek zvlášť), byly pozorovány různé reakce:

Tab. 7 Výsledky z pokusů na vyhřívací plotýnce

Hmota	Reakce
Přírodní grafit CR5995+Bu-Li	Intenzivní chvilkové zadýmení
Přírodní grafit CR5995+Bu-Li+FeCl <sub>3</sub>	Slabé zakouření. Chlorid neovlivnil hmotu při zahřátí.
Expandovaný grafit+Bu-Li, poměr 6:3	Zakouření, nabobtnání hmoty a spečení
Expandovaný grafit+Bu-Li, poměr 6:1.2	Bez výrazné pozorovatelné reakce
Komerční hmota SFG-6	Výrazná reakce. Okamžité bodové hoření doprovázené kouřením.

*pozn. Komerční hmota SFG-6 se běžně používá na záporné hmoty v lithno-iontových člancích. Při pokusech na plotýnce byla plně nabitá.*

## 7. Závěr

Práce má čtenáře uvést do problematiky lithno-iontových akumulátorů, především pak do problematiky záporných hmot. V teoretické části je rozebráno, z čeho se lithno-iontové akumulátory skládají, jaký mají princip, jak jsou děleny, jak s nimi zacházet, kde se dají použít apod.

Práce se v experimentální části zabývá přípravou záporných hmot na bázi grafitu pro použití v lithno-iontových bateriích a popisem látek, které byly pro přípravu těchto hmot použity. Pokusy probíhaly na grafitových materiálech, které jsou dnes komerčně dostupné a to přírodní uhlík (CR5995) a expandovaný grafit.

Při požárních testech běžně používané záporné hmoty na bázi grafitu SFG-6 (výrobce TIMKAL), byla pozorována velmi výrazná reakce při teplotní stimulaci. Při zahřívání až do teploty 450 °C (viz. teplotní profil Obr. 25), byla pozorována exotermní reakce (zaznamenáno STA) doprovázena jiskřením a vzplanutím hmoty v dusíkové atmosféře (zaznamenáno videokamerou). Výsledky z pokusů na vyhřívací plotýnce jsou uvedeny v Tab. 7.

Na základě těchto výsledků byl použit expandovaný grafit, který zvyšuje požární bezpečnost lithno-iontových akumulátorů. Tento grafit byl lithiován pomocí chemické metody za využití redukčního činidla butyllithia.

Lithiace grafitu je jednak proces, jehož předpokládaným výsledkem je získání materiálu na zápornou hmotu se složením  $\text{LiC}_6$ , ale i proces, kdy se odstraní nevratná kapacita. Butyllithium je bohužel velmi reaktivní na vzduchu, takže požární bezpečnost závisí i na množství tohoto činidla ve zbylé hmotě. Z tohoto důvodu byl použit proces proplachu v n-hexanu za účelem odstranění zbytku nevyužitého butyllithia z lithiované hmoty.

Hmoty na záporné elektrody byly měřeny na zařízení BioLogic. Naměřené hodnoty kapacit byly zaznamenány a převedeny do grafů pomocí programu EC-LAB. Měřilo se 5 vzorků grafitu, pokaždé s jinou strukturou. Byly to lithiované grafity – expandovaný a přírodní CR5995, které se dělily na propláchnutý a nepropláchnutý a dále pak čistý přírodní grafit CR5995 nijak neupravený. Grafy na obrázcích 19-23 znázorňují závislost napětí při dvou nabíjecích a vybíjecích cyklech na kapacitě. Z důvodu určení nevratné kapacity materiálu, lze určit, že expandovaný grafit má oproti přírodnímu grafitu CR5995 malou kapacitu a velkou nevratnou kapacitu. Z toho lze vyvodit, že expandovaný grafit se bez dalších úprav není vhodný pro použití pro lithiované anodové materiály, protože má malou nevratnou kapacitu i malou kapacitu. Přírodní grafit je mnohem vhodnější.

Tyto pokusy ukázaly, že napětí lithiovaných hmot vůči lithiu byly vysoké (viz. tabulky 2 a 3), což vede k tomu, že butyllithium je velmi slabé redukční činidlo vzhledem ke grafitu. Dále je z výsledků patrné, že se lithium do grafitu přeneslo ve velmi malém množství.

Z kvantitativní analýzy (titrace) vyplynulo, že na 1,5 volných pozic uhlíku připadá 1 lithium. Tato koncentrace nepřipadá na interkalované lithium, ale pouze na lithium, které je obsažené butyllithiovaných zbytcích.

V budoucnosti budou hmoty na bázi grafitu na záporné elektrody nadále upravovány a testovány pro jejich kapacitu a hořlavost. Postup lithiace bude dále zlepšován na elektrochemické úrovni.

## Literatura:

- [1] Tsujikawa T., Yubata K., Matsushita T., Matsushima T., Hayashi K., Arakawa M., *Charakteristics of lithium-ion battery with non-flammable electrolyte*, Journal of Power Sources 189, 2009, str. 429-434.
- [2] Chang S.-G., Hyung Y.-E., *Center pin and lithium ion secondary battery using the same* [patent]. USA US 7879498B2. Uděleno 1.2.2011.
- [3] Woehrle T., Leuchtner S., Kern R., Extinguishing agent [patent]. Německá spolková republika. WO 2011/098188 A1. Uděleno 18.8. 2011.
- [4] Woehrle T., Denninger W., Schmidt D., Kern R., Method for fighting and/or preventing fires in lithium ion cells and lithium ion polymer cells [patent]. Německá spolková republika. WO 2011/015411 A1. Uděleno 10.2.2011.
- [5] V.L. Chevrier, J.W. Zwanziger, J.R. Dahn . *First principles study of Li–Si crystalline phases: Charge transfer, electronic structure, and lattice vibrations*. Journal of Alloys and Compounds, Volume 496, Issues 1–2, 30 April 2010, Pages 25-36.
- [6] Hyun D. Yoo, Ji Heon Ryu, Seongho Park, Yuwon Park, Bok H. Ka and Seung M. Oh. *Expanded Graphite Negative Electrode for Lithium-ion, Batteries*. Journal of Electrochemical Science and Technology Vol. 2, No. 1, 2011, Pages 45-50.
- [7] Kang Shen, Bernd Schilling. *Recent advances with expandable graphite in intumescent flame retardant technology*, Nyacol Nano technologies, Inc.  
Dostupný z: <http://www.nyacol.com/exgraphadv.htm>
- [8] Expandable graphite. *Technical information*, Graphit Kropfmühl AG.  
Dostupný z: [http://www.graphite.de/englisch/pdf/blaehgraphitprospekt\\_e.pdf](http://www.graphite.de/englisch/pdf/blaehgraphitprospekt_e.pdf)
- [9] Brodd, R.J. *Comments on the History of Lithium Ion Batteries*, Broddarp of Nevada, Inc. 2161, Fountain Springs Dr. Henderson NV 89074.
- [10] JIRÁK, T. *Materiály a komponenty pro lithno-iontové zdroje proudu*, Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010, 120s.
- [11] Makovička, J. *Záporná elektroda lithných sekundárních článků*, Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2008.
- [12] Navrátil J. *Interkalační sloučeniny*. Pardubice: Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, 2010. Dostupný z: <http://www.upce.cz/fcht/slchpl/vyzkum/interkalacni.html>
- [13] *Li-akumulátory*. Batex spol.s.r.o. Praha, 2009-2012. Dostupný z: <http://www.battex.info/hermeticke-akumulatory/li-akumulatory>
- [14] Belza J., *Akumulátory Li-Ion a jejich nabíjení*. Praktická elektronika č. 4/2001 s. 12.  
Dostupný z: [http://www.scribd.com/doc/76178851/Prakticka-Elektronika-2001-04#outer\\_page\\_12](http://www.scribd.com/doc/76178851/Prakticka-Elektronika-2001-04#outer_page_12)

[15] Jiří Pinkas, Zdeněk Losos, *Termická analýza úloha 8*, Brno: Masarykova univerzita v Brně, Fakulta přírodovědecká, 2008.

Dostupný z: [http://sci.muni.cz/chemsekce/c8870/pdf/Uloha8\\_Termanal.pdf](http://sci.muni.cz/chemsekce/c8870/pdf/Uloha8_Termanal.pdf)

[16] Pistoia G., *Lithium Batteries, new materials, developments and perspective*. Faculty of chemical technology and Materials Science Delf University of technology, Delf, The Netherlands. 1994 Elsevier Science B.V. ISBN: 0-444-89957-X.

[17] POREX, *Polyvinylidene-fluoride*, Porex. Dostupný z:

<http://www.porex.com/technologies/materials/porous-plastics/polyvinylidene-fluoride/>

[18] TRIBON, *PVDF*, Tribon, 2011. Dostupný z: <http://www.technicke-plasty-tribon.cz/nabidka/materialy-polotovaru/spickove-plasty#pvdf>

[19] Concise International Chemical Assessment Document 3, *N-Methyl-2-Pyrrolidone*, Geneva, World health organization 2001.

Dostupný z: <http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad35.pdf>

[20] časopis CHIP, *Lithiové akumulátory*, 2004. Dostupný z: <http://www.cettra.cz/vysilacky-radiostanice/MOTOROLA/Baterie-NiCd,-NiMH-.../Co-s-Li-Ion-clanky/22>

[21] Cenek M., *Akumulátory od principu k praxi*, Praha: FCC Public, 2003, ISBN 80-86534-03-0.

## Přílohy:

### CR 5 995

### FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÁ DATA

#### Specifikace

Uhlík	(C)	min. 99,5 %
Popel	(PN 73 006)	< 0,5 %
Vlhkost	(ČSN 72 1610)	< 0,4 %
Laserová analýza	(Cilas 930)	d <sub>50</sub> 5,5 – 7,0 µm

#### Typické údaje z analýz

Uhlík		99,7 %
Popel		0,3 %
Vlhkost		0,2 %
Laserová analýza	(Cilas 930)	d <sub>10</sub> 2,5 µm d <sub>50</sub> 6,0 µm d <sub>90</sub> 11,0 µm
Měrný povrch	(DIN 66131)	10,0 m <sup>2</sup> /g
Sypná váha	(DIN EN ISO 60)	180 g/l

#### Analýza popela

(v poměru k celkovému objemu dat):

Si	1 050 ppm
Al	100 ppm
Fe	200 ppm
Ca	300 ppm
Mg	50 ppm

zdroj: [www.graphite-tyl.cz](http://www.graphite-tyl.cz)



## Expandovaný grafit

# EGCR12

### FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI

Obsah uhlíku	(L-03-00)	min.	99	%
Popel	(L-02-00)	max.	1	%
Vlhkost	(L-01-00)		<3	%
Expandovatelnost	(L-08-00)		max. 180 g/l 850°C / 15 min	

zdroj: [www.graphite-tyn.cz](http://www.graphite-tyn.cz)

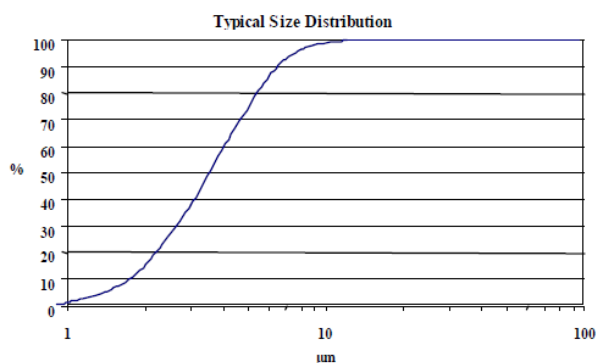
## Technical Data Sheet

## Guaranteed Values

Ash	0.1	% max.
Moisture	0.5	% max.
Crystallite Height	60	nm min.
Interlayer Distance	0.3354-0.3358	nm
d90 (Laser Malvern)	5.5-7.5	µm.

**TIMREX® SFG6**

## Graphite



## Typical Values

<b>Purity</b>		
Ash	0.07	%
Moisture	0.1	%
Al	15	ppm
As	<0.5	ppm
Ca	90	ppm
Co	<1	ppm
Cr	<1	ppm
Cu	<1	ppm
Fe	80	ppm
Mo	<1	ppm
Ni	3	ppm
Pb	<2	ppm
Sb	<0.1	ppm
Si	120	ppm
Ti	30	ppm
V	15	ppm
S	20	ppm

## Cristallinity

LC	>100	nm
c/2	0.3355	nm

## Density

Xylene	2.26	g/cm <sup>3</sup>
Scott	0.07	g/cm <sup>3</sup>

## Specific Surface

<b>Area</b>	
BET	17.0 m <sup>2</sup> /g

## Particle Size Distribution

<b>Laser Diffraction</b>	
(Malvern)	
d <sub>10</sub>	1.7 µm
d <sub>50</sub>	3.5 µm
d <sub>90</sub>	6.5 µm

DOC.3.01.02.501

Version 09/00

The information contained herein is believed to be correct. However, no warranty is made, either expressed or implied regarding the accuracy or the results to be obtained from the use of such information.

The user assumes all risk and liability for loss, damage or injury to property or others resulting from the use of the material.

No statement is intended or should be construed as recommendation to infringe any existing patent.

TIMCAL-STRATMIN

TIMCAL Ltd., CH-6743 Bodio, Switzerland

Phone: +41 91 873 20 10 –Fax: +41 91 873 20 19 –<http://www.timcal.com>



zdroj: <http://www.scmchem.com>